

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 22620061152347

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

九龙江流域—河口—近海系统有机氯农药
的来源、时空分布与入海通量

Sources, Distributions and Fluxes of Organochlorine
Pesticides in Jiulong River-Estuary-Sea System

罗 慧

指导教师姓名: 王新红 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: 李 炎 教授

评 阅 人: 张干研究员

郑金树教授

2009 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 虽然从 20 世纪 70 年代起就陆续被禁止生产和使用, 但由于使用量大, 在环境中降解缓慢、滞留时间长, 使得 OCPs 仍然是环境中检出率最高的一类 POPs。水作为一种重要的环境介质, 在 OCPs 的环境迁移和转化中起着重要的作用。目前国内外对水环境中 OCPs 的研究主要侧重于 OCPs 在水环境某一区域介质 (水、沉积物、生物体) 中的分布, 对于系统地研究水体中 OCPs 从流域—河口—近海的迁移转化还是较少, 此外对中国一些大江大河的 OCPs 入海通量的研究也较少。本文以九龙江为例, 研究了九龙江流域—河口—近海水体中 OCPs 的相态分布特征和季节变化特征, 解析了不同区段水体中 OCPs 的来源, 探讨了影响水体中 OCPs 分布的各类因素, 并初步估算了九龙江水体中 OCPs 的入海通量。对我们深入认识 OCPs 在流域—河口—近海水体中的迁移转化行为具有重要的研究价值, 为流域水体中 OCPs 污染的防治提供理论依据。取得以下成果:

1. 九龙江流域—河口—近海水体中 OCPs 的组成含量分布特征为: 丰水期水体中 OCPs、DDTs 和 HCHs 的浓度均要高于枯水期水体中的浓度。流域枯水期各站位水体中 DDTs 和 HCHs 的组成具有同一性。流域和河口上游水体中的 OCPs 均趋向于以溶解相的形式存在, 而河口下游水体中的 OCPs 在平水期和丰水期主要以溶解相的形式存在, 但在枯水期则趋向以颗粒相的形式搬运。九龙江整个研究区域水体中 OCPs 的残留水平已大大降低; 九龙江流域 (北溪和西溪) 水体中 DDTs 和林丹的浓度低于国家规定的集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值; 而河口和近海水体中 HCHs 和 DDTs 的浓度达到国家海水一类水质标准。

2. 采用比较 OCPs 的组成和 α -HCH 的 ER 值解析了九龙江水体中 OCPs 的来源, 发现九龙江流域—河口—近海水体中的 OCPs 在不同季节的来源不同: 枯水期北溪水体中的 OCPs 可能主要是来自大气沉降, 而丰水期水体中的 OCPs 则可能主要是来自当地的水土流失。河口下游和近海枯水期水体中部分站位有新的 HCHs 和 DDTs 污染输入。九龙江流域—河口—近海水体中的微生物对 α -HCH 的降解存在着对映体选择性, (+) α -HCH 被优先降解。

3. 水体中 OCPs 的分布受到 SPM、DOC、潮汐和盐度等多种因素的共同影响：SPM 与水体中颗粒相 OCPs 的浓度有一定的正相关性；DOC 则与水体中溶解相 OCPs 的浓度呈正相关性；低平潮时水体中 OCPs 呈现出高值，而高平潮时水体中 OCPs 呈现低值；河口水体中 OCPs 的浓度与盐度呈现一定的负相关。

4. 经估算，九龙江水体中 OCPs 的入海通量为 788.55 kg/a，水体中的 HCHs 趋向于以溶解相的形式搬运入海，DDTs 则趋向于以颗粒相的形式搬运入海。

关键词：有机氯农药；九龙江；分布特征

Abstract

Production and use of organochlorine pesticides (OCPs) have been banned in most countries since the early 1970s. Because of their used largely, persistence and semi-volatility, OCPs are still the most widely spread POPs in the environment. As an important transport medium, water bodies play an important role in the fate and occurrence of OCPs in the environment. To date, studies of OCPs in the water environment focus primarily on the occurrence of OCPs in a local media (water, sediments and organisms). But the systematic studies are necessary on the transfer of OCPs especially in the river-estuary-sea system. In addition, few studies have been conducted to determine the fluxes of OCPs from major rivers to the coastal sea via riverine runoff in China. Thus studies on phase distribution and seasonal variation of OCPs in Jiulong river-estuary-sea were carried out. And sources of OCPs, factors affecting the distribution of OCPs in water body, and fluxes of OCPs from Jiulong river into the sea have been discussed and calculated. The result will help us understand deeply the transport of OCPs in river-estuary-sea water, and provide a theoretical basis for prevention of OCPs' pollution in water bodies. The main results are the following:

1. Concentrations of OCPs, DDTs and HCHs in water in flood season were higher than those in the dry season. Compositions of DDTs and HCHs in dry season were identity in water bodies of Jiulong river. OCPs in water presented in dissolved phase in the sites of river and the upstream of estuary. In the downstream of estuary, OCPs were mainly in dissolved phase of water in normal season and flood season, but mainly in suspended particulate phase in dry season. Compared with the previous studies, the residual levels of OCPs in Jiulong river-estuary-sea have decreased. Concentrations of DDTs and lindane in Jiulong river (Beixi river and Xixi river) were lower than the state recommended limits of surface water (centralized drinking water) standards; Concentrations of DDTs and HCHs in Jiulong estuary and sea water also

reached the limits of state seawater quality standards (class 1).

2. Sources of OCPs in Jiulong river-estuary-sea water were different in different seasons by comparing the profiles of OCPs and the ER values of α -HCH. OCPs in Beixi river mainly came from atmospheric deposition in dry season, while the local soil erosion contributed more in flood season. Some sites in the downstream of estuary and coastal waters show new inputs of HCHs and DDTs in dry season. Enantioselective breakdown of α -HCH had been found in Jiulong river - estuary - sea water, and (+) α -HCH is more easily degraded.

3. There are some positive correlation between SPM and suspended particulate OCPs and between DOC and dissolved OCPs separately, but some negative correlation between salinity and total OCPs. In addition, concentration of OCPs in water shows a high value in low tide, and a low value in high tide.

4. The flux of total OCPs in water from Jiulong river into sea is 788.55 kg/a. HCHs in water tend to be transported into sea by dissolved phase, but DDTs tend to be transported into sea by suspended particulate phase.

Keywords: Organochlorine pesticides; Jiulong river; Distribution

目录

| | |
|---|-----------|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 研究背景..... | 1 |
| 1.1.1 OCPs 的生产使用历史 | 1 |
| 1.1.2 OCPs 的性质 | 2 |
| 1.1.3 水体中 OCPs 的分析方法 | 4 |
| 1.1.4 水体中 OCPs 的来源 | 7 |
| 1.1.5 水体中 OCPs 的残留特征 | 8 |
| 1.1.6 影响水体中 OCPs 分布和归趋的因素 | 8 |
| 1.1.7 水体中 OCPs 的源解析 | 9 |
| 1.2 选题依据与研究内容..... | 11 |
| 第二章 研究方法 | 14 |
| 2.1 研究区域概况..... | 14 |
| 2.1.1 自然概况..... | 14 |
| 2.1.2 社会经济概况..... | 14 |
| 2.2 样品采集与保存..... | 15 |
| 2.2.1 水样的采集与保存..... | 15 |
| 2.2.2 土壤样品的采集和保存..... | 18 |
| 2.3 样品分析和质量控制..... | 19 |
| 2.3.1 仪器与试剂..... | 19 |
| 2.3.2 提取与净化..... | 20 |
| 2.3.3 气相色谱分析..... | 21 |
| 2.3.4 质量控制和质量保证..... | 22 |
| 第三章 九龙江流域-河口-近海系统 OCPs 的时空分布与来源..... | 23 |
| 3.1 流域水体中 OCPs 的残留特征与来源..... | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.1 流域水体中 OCPs 的残留水平 | 23 |
| 3.1.2 流域水体中 OCPs 的组成分布特征 | 25 |
| 3.1.3 流域水体中 OCPs 的相态分布特征 | 29 |
| 3.1.4 流域水体中 OCPs 的来源 | 31 |
| 3.2 河口水体中 OCPs 的残留特征与来源..... | 36 |
| 3.2.1 河口水体中 OCPs 的残留水平 | 36 |
| 3.2.2 河口水体中 OCPs 的组成分布特征 | 38 |
| 3.2.3 河口水体中 OCPs 的相态分布特征 | 44 |
| 3.2.4 河口水体中 OCPs 的来源 | 47 |
| 3.3 近海水体中 OCPs 的残留特征与来源..... | 52 |
| 3.4 九龙江流域—河口—近海水体中 OCPs 的空间变化特征..... | 54 |
| 第四章 九龙江水体中 OCPs 入海通量的估算 | 58 |
| 第五章 结论 | 60 |
| 参考文献..... | 62 |
| 附录..... | 70 |
| 致谢..... | 88 |

Contents

| | |
|---|------------------|
| Chapter 1 Introduction..... | 错误！未定义书签。 |
| 1.1 Background | 错误！未定义书签。 |
| 1.1.1 The history of OCPs in use and production | 错误！未定义书签。 |
| 1.1.2 The basic characteristics of OCPs..... | 错误！未定义书签。 |
| 1.1.3 The analysis methods of OCPs | 4 |
| 1.1.4 Sources of OCPs in water | 错误！未定义书签。 |
| 1.1.5 Residual characteristics of OCPs in water | 错误！未定义书签。 |
| 1.1.6 Influencing factors of OCPs' distribution and fate in water | 8 |
| 1.1.7 Sources analysis of OCPs in water | 9 |
| 1.2 Objective and contents | 错误！未定义书签。 |
| Chapter 2 Materials and methods..... | 错误！未定义书签。 |
| 2.1 The general situation | 错误！未定义书签。 |
| 2.1.1 Natural environment | 错误！未定义书签。 |
| 2.1.2 Socio-economic profile | 错误！未定义书签。 |
| 2.2 Sampling and preservation | 错误！未定义书签。 |
| 2.2.1 Water sampling and preservation | 错误！未定义书签。 |
| 2.2.2 Soil sampling and preservation | 错误！未定义书签。 8 |
| 2.3 Sample analyse and quality control..... | 错误！未定义书签。 |
| 2.3.1 Instruments and reagents..... | 错误！未定义书签。 |
| 2.3.2 Extraction and purification | 错误！未定义书签。 |
| 2.3.3 GC-ECD analysis..... | 错误！未定义书签。 |
| 2.3.4 QA & QC | 错误！未定义书签。 |
| Chapter 3 Sources and distirbutions of OCPs in Jiulong river- | |
| estuary-sea waters..... | 错误！未定义书签。 |

| | |
|---|------------|
| 3.1 Sources and residual characteristics of OCPs in rivers | 错误! 未定义书签。 |
| 3.1.1 Residual levels of OCPs in rivers | 错误! 未定义书签。 |
| 3.1.2 Composition of OCPs in rivers | 错误! 未定义书签。 |
| 3.1.3 Phase distributions of OCPs in rivers | 错误! 未定义书签。 |
| 3.1.4 Sources of OCPs in rivers | 错误! 未定义书签。 |
| 3.2 Sources and residual characteristics of OCPs in Jiulong estuary | 错误! 未定义书签。 |
| 3.2.1 Residual levels of OCPs in esturay | 错误! 未定义书签。 |
| 3.2.2 Composition of OCPs in esturay | 错误! 未定义书签。 |
| 3.2.3 Phase distributions of OCPs in esturay | 错误! 未定义书签。 |
| 3.2.4 Sources of OCPs in esturay | 错误! 未定义书签。 |
| 3.3 Sources and residual characteristics of OCPs in sea | 52 |
| 3.4 Spatial variations of OCPs in Jiulong river -estuary-sea system..... | 54 |
| Chapter 4 The flux estimation of OCPs flowing into sea | 58 |
| Chapter 5 Conclusion | 60 |
| References | 62 |
| Appendix | 70 |
| Acknowledgements | 88 |

第一章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 OCPs 的生产使用历史

1939 年瑞士化学家保罗·米勒 (Paul Muller) 公布 DDTs 能迅速杀死蚊子、虱子和农作物害虫, 并比其他杀虫剂安全。1942 年 DDTs 投放市场, 1943 年美国农业部试验用其杀灭马铃薯甲虫, 证明了 DDTs 具有良好的杀虫效果。1944 年, 在意大利南部港口那不勒斯开始大面积使用 DDTs 来消灭虱子, 人类历史上第一次制止了斑疹伤寒病的流行, 从而有力地显示了 DDTs 在防治斑疹伤寒及由其他节肢动物传播的疾病方面的重大功效, 从此 DDTs 便广泛应用于农业和医疗行业, 在农业生产和医疗卫生实践中发挥了巨大效力。据统计, 在 1948 年至 1970 年, DDTs 拯救了约 5000 万人的生命。DDTs 的合成和使用开创了人类使用 OCPs 的先河, 从此其他 OCPs 也被相继合成和使用。

美国海洋生物学家蕾切尔·卡逊 (Rachel Carson) 经过 4 年时间, 调查了使用化学杀虫剂对环境造成的危害后, 于 1962 年出版了《寂静的春天》(Silent Spring) 一书。在这本书中, 卡逊阐述了 OCPs 对环境的污染, 用生态学的原理分析了 OCPs 对人类赖以生存的生态系统带来的危害, 指出人类用自己制造的毒药来提高农业产量, 无异于饮鸩止渴, 人类应该走“另外路”。该书在美国引起了轰动, 同时也引起了世界公众对有关 OCPs 使用的争论^[1,2]。OCPs 在为世界的粮食生产和人口的增长做出重大贡献的同时, 也通过生物积累和生物放大对生态系统和人体健康造成广泛而持久的影响。美国环保署于 1972 年下令禁止使用 DDTs, 其他发达国家也陆续停止了生产。但亚洲的农业大国, 中国和印度直到 1983 年和 1989 年才分别禁止了 DDTs 在农田中使用。从 OCPs 在农田中使用直到被禁用的几十年中, 全世界大约生产了 150 万吨 DDTs^[3], 970 万吨 HCHs^[4]。

2001 年 5 月 22~23 日, 在瑞典斯德哥尔摩, 包括中国在内的 90 多个国家和地区的 代表共同正式签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 这是继《保护臭氧层维也纳公约》(1987 年) 和《气候变化框架公约》(1992 年) 后,

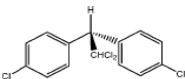
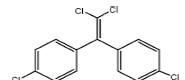
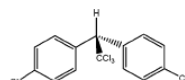
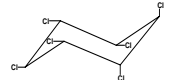
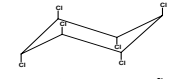
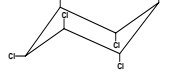
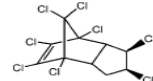
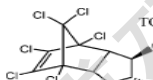
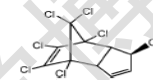
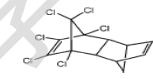
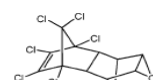
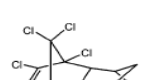
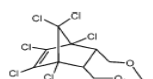
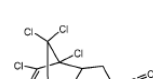
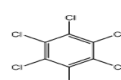
人类社会为保护全球环境而采取共同减排行动的第三个国际公约。2004 年 5 月 17 日公约正式生效，2004 年 11 月 11 日对我国正式生效。《斯德哥尔摩公约》中列入了 12 种持久性有机污染物 (POPs)，其中就包括了 9 种 OCPs，它们分别是艾氏剂 (Aldrin)、氯丹 (Chlordane)、滴滴涕 (DDT)、狄氏剂 (Dieldrin)、异狄氏剂 (Endrin)、七氯 (Heptachlor)、毒杀芬 (Toxaphene)、六氯苯 (HCB) 和灭蚁灵 (Mirex)，从而正式启动了人类停止使用 OCPs 的进程^[5, 6]。

我国是一个农业大国，在 20 世纪 50 至 80 年代同时也是 OCPs 的生产和使用大国。我国从 20 世纪 50 年代就开始生产 DDTs，直至 80 年代初禁止大规模生产，历史累计产量达 40 多万吨，曾经生产 DDTs 的企业就达 11 家之多^[7]。在公约中所列的 9 种 OCPs 中，中国曾经工业化生产过 DDTs、毒杀芬、六氯苯、氯丹、七氯和灭蚁灵共 6 种。而艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂 3 种 OCPs 没有工业化生产。据统计，1970 年，我国共使用 HCHs、毒杀芬等 OCPs 19 万余吨，占总农药用量的 80%，到八十年代初，统计结果表明 OCPs 的使用量仍占总农药用量的 78%。《斯德哥尔摩公约》签订后，中国已经停止了大多数杀虫剂 POPs 的生产和使用，但鉴于中国的国情，中国按照公约规定对氯丹、六氯苯、灭蚁灵和滴滴涕等 4 种 OCPs 申请了 5 年的特定豁免。目前生产的 DDTs 主要作为三氯杀螨醇的中间体，另外出口用于疟疾防治、船舶防污漆生产、蚊香生产及应急性病媒控制。六氯苯主要作为五氯酚钠（五氯酚钠主要用途是杀灭钉螺，是中国防治血吸虫病的主要用药，其应用广且效果好）的中间体，少量用于烟花生产和试剂。氯丹则作为白蚁预防药，被广泛用于预防危害房屋建筑、土质堤坝和电线电缆的白蚁，近年又将其用于绿地和草坪防治白蚁；20 世纪 80 年代初曾停产，但因南方地区白蚁危害严重，缺少高效廉价的防治药剂，1988 年以后又恢复生产。灭蚁灵同样是白蚁灭治药，用于杀灭侵害房屋建筑、土质堤坝和森林果园的白蚁及在室内传播疾病、危害人类健康的蚂蚁和蟑螂；20 世纪 80 年代初曾停产，同样因南方地区白蚁危害十分严重，1997 年以后又相继建成生产^[8, 9]。根据国家实施计划，我国将在 2009 年基本停止氯丹、灭蚁灵的生产和使用，2014 年淘汰 DDTs 的生产和使用。

1.1.2 OCPs 的性质

OCPs 是一类含氯的人工合成的有机化合物，主要分为以苯为原料和以环戊

表 1.1 OCPs 的部分物理化学性质^[16, 17]
 Tab. 1.1 Physical and chemical properties of OCPs^[16, 17]

| 化合物 | 分子量 | 结构式 | S_{WL} (mol/m ³) | H (Pa·m ³ /mol) | $\log K_{OW}$ | $\log K_{OA}$ |
|-------------------|-------|---|--------------------------------|------------------------------|---------------|---------------|
| <i>p, p'</i> -DDD | 320 |  | 0.0023 | 0.50 | 6.33 | 10.03 |
| <i>p, p'</i> -DDE | 318 |  | 0.00079 | 4.2 | 6.93 | 9.70 |
| <i>p, p'</i> -DDT | 354.5 |  | 0.00042 | 1.1 | 6.39 | 9.73 |
| α -HCH | 290.8 |  | 0.0052 | 0.55 | 3.81 | 7.46 |
| β -HCH | 290.8 |  | 0.00035 | 0.036 | 3.8 | 8.64 |
| γ -HCH | 290.8 |  | 0.025 | 0.24 | 3.78 | 7.75 |
| α -氯丹 | 410 |  | 0.0015 | 6.8 | 6.27 | 8.83 |
| γ -氯丹 | 410 |  | 0.0013 | 5.7 | 6.20 | 8.83 |
| 七氯 | 389.2 |  | 0.0035 | 38 | 5.94 | 7.76 |
| 艾氏剂 | 365 |  | 0.0027 | 23 | 6.24 | 8.26 |
| 狄氏剂 | 381 |  | 0.013 | 1.1 | 5.48 | 8.84 |
| 异狄氏剂 | 381 |  | 0.003 | 1.1 | 4.94 | 8.32 |
| α -硫丹 | 406.9 |  | 0.0063 | 0.7 | 4.94 | 8.49 |
| β -硫丹 | 406.9 |  | 0.089 | 0.045 | 4.78 | 9.53 |
| 六氯苯 | 545.5 |  | 0.0014 | 65 | 5.64 | 7.21 |

二烯为原料两大类。以苯为原料的 OCPs 有 DDTs、HCHs 和六氯苯，以及林丹、甲氧滴滴涕和三氯杀螨醇等。以环戊二烯为原料的 OCPs 包括氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和硫丹等。此外以松节油为原料的萜烯类杀虫剂毒杀芬和以萜烯为原料的冰片也属于 OCPs。各种 OCPs 的化学结构及毒性大小虽各不相同，但它们的物理化学性质基本相似。

第一是化学性质稳定。大多数 OCPs 的化学性质稳定，对生物降解、光解和化学分解等作用都有较强的抵抗能力。所以 OCPs 一旦排放到环境中，就能够长期的在环境里存留。例如 DDT 即使在日光曝晒和高温下也极少挥发和分解，它在土壤中的半衰期长达 2 至 4 年，消失 95% 需要 10 年的时间^[10]。

第二是具有高的辛醇-水分配系数。OCPs 大都不易溶于水，易溶于脂肪和有机溶剂。因此 OCPs 极易在生物体内富集^[11]，并随着食物链逐级放大，导致低浓度存在于大气、水、土壤的 OCPs 可通过食物链对处于最高营养级的人类健康造成严重损害^[12]。

第三具有低的蒸汽压。大多数 OCPs 都是半挥发性，能够从土壤、水体挥发到空气中，并以蒸气形式存在或者吸附在大气颗粒物上，从而能在大气环境中作远距离迁移，并通过“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”沉积到地球的偏远极地地区，导致全球范围的污染传播^[13-15]。

另外 OCPs 的毒性很大，不仅会对生态系统产生毒性影响，同时也会对人类肝、肾等脏器和神经系统、内分泌系统、生殖系统等有急性和慢性毒性，并具有致癌性、生殖毒性、神经毒性和内分泌干扰特性等^[18, 19]。例如 DDT 已被发现是一种内分泌干扰物质，能够干扰生殖和神经系统。HCB 能够损害肝脏、甲状腺、肾脏以及内分泌、免疫、生殖和神经系统。国际癌症研究机构（IARC）指明 HCB 为可能的致癌物质。美国国家环保局（US EPA）将艾氏剂和狄氏剂指明为致癌物质。七氯和灭蚁灵同样对人体有致癌作用。

1.1.3 水体中 OCPs 的分析方法

目前，对于环境各介质中 OCPs 残留的分析检测主要包括前处理过程和分析过程。分析过程一般是采用 GC-ECD 或 GC-MS 来进行分析，通过调节升温程序和载气流速等来使得各个组分得到很好的分离。相对于分析过程，样品的前处理过程要复杂得多，同时也是分析结果好坏的关键因素，因此各介质中 OCPs 的前

处理技术非常重要,近年来也有了飞速的发展。前处理过程包括提取和净化两个部分:提取是指使用适当的溶剂将待测物从样品中转移至易于净化和分析的溶液状态;由于某些样品组成复杂,提取后往往还需经过净化步骤,以达到待测物与干扰杂质分离。

1.1.3.1 提取方法

鉴于水体特殊的理化特性和OCPs在水体中含量低的特点,提取水体中OCPs的方式主要有液液萃取、索式提取、超声萃取、固相萃取和固相微萃取等方法。

液液萃取是一种传统的经典的样品提取方法,也是US EPA方法中规定的水样前处理方法之一。液液萃取依据相似相溶原理,在水样中加入与目标化合物极性相同的有机溶剂为萃取剂,通过物理混合使目标化合物在两相间达到分离的效果。液液萃取常用的非极性溶剂有正己烷、苯、乙酸乙酯。常用的水溶性溶剂有甲醇、乙腈、丙酮以及水。液液萃取具有萃取效率高、操作简便的优点。杨燕红等^[20]以液液萃取法提取了珠江三角洲城市水体中的6种OCPs,其中5种OCPs的加标回收率范围为87.6%~122.0%。液液萃取的缺点是要消耗大量时间和溶剂,且容易造成二次污染。另外如果样品中含有一些表面活性剂时会产生严重的乳化现象,从而影响分离效果。

索氏提取法是最早使用的农药残留提取方法之一,其原理是溶剂受热挥发,在瓶壁上冷凝成为纯溶剂而连续不断地滴入到索氏提取管中提取样品,因而具有较高的提取效率,是一种从固体样品中提取物质的有效方法,直到现在仍为广泛使用。和液液萃取一样,索式提取同样具有操作费时,且所用溶剂量大的缺点。杨嘉谟等^[21]在分析长江武汉段水体中的OCPs时利用索式提取的方法萃取了水体颗粒相中的OCPs。杨清书等^[22]采用XAD-2和XAD-4树脂(V:V=1:1)富集珠江干流水体中溶解相中的OCPs后,再用二氯甲烷索氏提取48 h将OCPs淋洗下来。而颗粒相样品则是直接用索式提取法富集了颗粒相中的OCPs。

超声萃取法是利用超声空化作用,使固体样品中待分析物质趋向于向溶剂中扩散,从而加速了样品在溶剂中的溶解速度^[23]。与索氏提取法相比,超声波具有时间短,溶剂用量少和一次可同时提取多个样品等优点。超声波提取法是提取水样颗粒相中OCPs较为广泛使用的一种。赵元风等^[24]在分析大连湾养殖区海水时就用丙酮/正己烷(V:V=1:1)超声萃取了水体中的OCPs。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库